



MINISTÉRIO DA JUSTIÇA (MJ) / DEPARTAMENTO DE POLÍCIA FEDERAL (DPF)
ACADEMIA NACIONAL DE POLÍCIA (ANP) / DIVISÃO DE RECRUTAMENTO E SELEÇÃO (DRS)
Concurso Público – Aplicação: 19/1/2002

CARGO: **PERITO CRIMINAL FEDERAL**

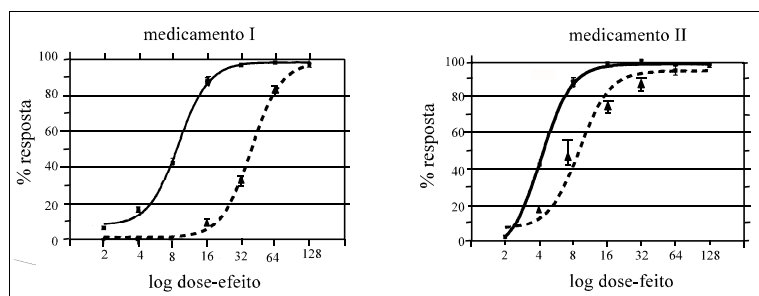
ÁREA 6 – ENGENHARIA QUÍMICA, FARMÁCIA, QUÍMICA E QUÍMICA INDUSTRIAL

Nas questões de **21** a **50**, marque, de acordo com o comando de cada uma delas: itens **CERTOS** na coluna **C**; itens **ERRADOS** na coluna **E**. Na Folha de Respostas, a indicação do campo **SR** servirá somente para caracterizar que o candidato desconhece a resposta correta; portanto, a sua marcação não implicará apenação ao candidato. Use a Folha de Rascunho para as devidas marcações e, posteriormente, a Folha de Respostas.

CONHECIMENTOS ESPECÍFICOS

QUESTÃO 21

O estado de anestesia geral inclui analgesia, amnésia, perda da consciência, inibição dos reflexos e, em muitos casos, relaxamento muscular. Um anestésico ideal deve induzir anestesia de forma tranqüila e rápida e permitir recuperação imediata após sua administração. Além disso, a droga deve ter ampla margem de segurança e não possuir efeitos adversos. Não existe disponível no arsenal terapêutico uma droga que, isoladamente, produza todos esses efeitos sem desencadear algum efeito colateral adverso. Os gráficos abaixo representam o efeito quantal de dois medicamentos novos que estão sendo testados para utilização como anestésicos.



As linhas contínuas representam o efeito terapêutico e as linhas tracejadas, os efeitos tóxicos. O medicamento I apresenta ED₅₀ de 8,7 mg e DL₅₀ de 49 mg. O medicamento II apresenta ED₅₀ de 4,5 mg e DL₅₀ de 8,8 mg. Com relação aos anestésicos e aos medicamentos I e II, e considerando os gráficos apresentados acima, julgue os itens seguintes.

- 1 Considerando somente o índice terapêutico, conclui-se que o medicamento I é melhor que o medicamento II.
- 2 Os medicamentos I e II apresentam eficácia semelhante.
- 3 O medicamento II é mais potente e induz ao estado anestésico mais facilmente que o medicamento I; no entanto, apresenta chances maiores de apresentar efeitos colaterais e intoxicação.
- 4 O halotano é o único dos anestésicos inalatórios que aumenta a força de contração do coração ao estimular a atividade do sistema nervoso simpático.
- 5 A administração intravenosa do anestésico cetamina induz um estado denominado de anestesia dissociativa: quando o paciente parece acordado, mas não responde aos estímulos do ambiente. Esse estado é caracterizado por catatonia, amnésia e analgesia.

QUESTÃO 22

Analgésicos são drogas que aliviam a dor sem alterar outros estímulos sensoriais. Podem ser divididos em dois grupos. O primeiro inclui drogas com atividades antipirética e antiinflamatória, capazes de diminuir a dor de intensidade leve a moderada. O segundo grupo é representado por opiáceos como a morfina, que melhoram a dor de forte intensidade, agindo em receptores situados na membrana celular. Os opiáceos podem induzir dependência física e psicológica, o que habitualmente restringe o seu uso ao ambiente hospitalar. Além dos analgésicos opiáceos derivados diretamente do ópio, como a morfina, existem outros opióides, como os análogos sintéticos de morfina e os peptídeos endógenos sintetizados no organismo. Alguns desses derivados sintéticos podem atuar como agonistas parciais ou antagonistas puros. Os peptídeos endógenos são encontrados no cérebro e em outros tecidos. Com relação ao segundo grupo de analgésicos, julgue os itens a seguir.

- 1 Há cinco classes principais de receptores opióides: *mu*, *kappa*, *delta*, *enke* e *dorphin*.
- 2 A diacetilmorfina (heroína) é um analgésico opiáceo com eficácia comparável à da morfina.
- 3 A codeína, a morfina, a papaverina e o naloxone podem ser encontrados na planta *Papaver somniferum* (ópio).
- 4 A intoxicação aguda e grave por opióides causa depressão respiratória, pupilas puntiformes e coma.
- 5 O método mais adequado para o tratamento de um dependente em opióides é a interrupção imediata do uso.

QUESTÃO 23

Maria, com 17 anos de idade, solteira e fumante, foi a uma boate no sábado à noite, onde começou a conversar com um rapaz e a beber moderadamente drinques contendo álcool e menta. O álcool, no entanto, teve um efeito maior que o esperado, tendo a moça sido deixada em casa pelo rapaz muito sonolenta e em estado de embriaguez. No dia seguinte, apresentava dor e discreto sangramento na vagina, não se recordando do que ocorrera na noite anterior. Lembrava-se apenas de ter saído da boate acompanhada pelo rapaz. Dirigiu-se a um hospital, onde foram constatados vários ferimentos na vagina e a presença de esperma. No hospital, ela informou que estava usando um medicamento antidepressivo.

Acerca dessa situação hipotética, julgue os itens abaixo.

- 1 O medicamento referido por Maria pode ser o flunitrazepam, que é um antidepressivo tricíclico.
- 2 O flunitrazepam, um benzodiazepínico, apesar de causar amnésia, principalmente quando associado ao álcool, é menos potente que o diazepam. Sua ação pode levar até 2 horas para iniciar e sua concentração máxima ocorre 6 horas após a ingestão.
- 3 Para investigar a hipótese de estupro, Maria deve ser submetida a exames específicos. No entanto, a confirmação do estupro será difícil, porque, caso tenha ingerido flunitrazepam, este e seus metabólitos são excretados do organismo em menos de 8 horas, tempo usualmente inferior ao necessário para a vítima perceber o ocorrido.
- 4 O flunitrazepam é conhecido em alguns países como a droga associada a estupros durante encontros em festas e clubes — é a *date-rape drug*.
- 5 No Brasil, para que o flunitrazepam continuasse liberado no mercado, foi preciso que o laboratório responsável por sua fabricação reformulasse a sua apresentação, tornando-o facilmente detectável quando diluído e retardando a sua velocidade de dissolução. Por esse motivo, o comprimido atual tem a cor verde.

QUESTÃO 24

Paulo, com 55 anos de idade, obeso e tabagista há muitos anos, foi encontrado morto em seu quarto. Sua esposa informou que Paulo estava muito estressado e sem dormir, o que o levava a utilizar diazepam nos últimos três dias. Em seu quarto foi encontrada uma caixa de vinte comprimidos de diazepam 10 mg, sugerindo que Paulo havia consumido quatro comprimidos. Apesar dos sinais de estresse, sua família não notou nenhum sintoma de depressão. Segundo o prontuário médico, Paulo era portador de hipertensão arterial e doença pulmonar obstrutiva crônica (DPOC) secundária ao tabagismo, e já apresentava exames laboratoriais com sinais de hipoxemia (diminuição da concentração de oxigênio no sangue) e hipercapnia (aumento da concentração de CO₂ no sangue) moderada, ou seja, o paciente tinha dificuldades respiratórias. Também foi diagnosticada apnéia obstrutiva do sono, que se caracteriza por obstrução das vias aéreas associada a apnéia (parada da respiração). Essa obstrução só ocorre durante o sono, pois, nesse período, observa-se um relaxamento da musculatura ao redor da laringe, incluindo a língua e o palato mole, o que obstrui a passagem de ar. Para melhorar a oxigenação do sangue e vencer esse obstáculo, o corpo reage fazendo um esforço respiratório. Isso aumenta a velocidade e a pressão do ar, que vence o obstáculo e gera, muito frequentemente, uma vibração dos tecidos moles. Ao fazer o esforço físico para vencer o obstáculo, o paciente acorda, o que pode ocorrer inúmeras vezes durante a noite.

Com relação à situação hipotética acima e às características do diazepam, julgue os seguintes itens.

- 1 O diazepam, por estimular a contração muscular, não deveria ter sido utilizado por Paulo.
- 2 Os diazepínicos atuam sobre receptores do tipo ácido γ -aminobutírico, um receptor que inibe a neurotransmissão do sistema nervoso central.
- 3 O uso de diazepam pode ter contribuído para a morte de Paulo porque, mesmo em doses hipnóticas, pode agravar distúrbios da respiração relacionados à apnéia obstrutiva do sono.
- 4 O diazepam diminui o fluxo coronariano e está associado, por este motivo, à morte súbita por infarto do miocárdio, *causa mortis* de Paulo.
- 5 O diazepam melhora a função respiratória de pacientes com doenças respiratórias, o que sugere seu uso no tratamento de pacientes com DPOC. Por outro lado, está contra-indicado em pacientes portadores de hipertensão arterial.

QUESTÃO 25

A dependência de álcool (etanol) representa um grave problema de saúde pública, com sérias consequências médicas, sociais e econômicas. Os efeitos do álcool sobre o sistema nervoso central, fígado, trato gastro-intestinal, pâncreas e coração são conhecidos e dependem fundamentalmente da quantidade ingerida e do tempo de utilização. O álcool é metabolizado pela ação de duas enzimas, a desidrogenase alcoólica — que transforma etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) em acetaldeído (CH_3CHO) — e a desidrogenase aldeídica, que metaboliza o acetaldeído em acetato (CH_3COO^-). Geralmente, é preciso que o etanol atinja concentrações sanguíneas na ordem de milimol para que seus efeitos sejam percebidos. Uma concentração de 0,1% significa que a pessoa tem uma parte de álcool em 1.000 partes de sangue. A quantidade ingerida pode ser determinada no sangue, na urina ou pelo ar expirado, e essas medidas são especialmente importantes para avaliar o papel do álcool em acidentes automobilísticos, suicídios, crimes, violência familiar e outras formas de injúria intencional ou não-intencional. Julgue os itens abaixo, relativos ao uso e à ação do etanol.

- 1 O metabolismo do álcool é um fator regulador da sua concentração sanguínea, sendo o fígado responsável pela eliminação de 90% de todo álcool consumido.
- 2 Durante a primeira passagem, o metabolismo do etanol é cerca de 50% mais lento nas mulheres que nos homens, porque a atividade da desidrogenase alcoólica na mucosa gástrica é menor nas mulheres que nos homens.
- 3 A utilização do disulfiram no tratamento do alcoolismo crônico baseia-se na inibição da enzima desidrogenase aldeídica que provoca, logo após a ingestão de álcool, o acúmulo de acetato e, conseqüentemente, cefaléia, náuseas, vômito, sudorese e hipertensão.
- 4 O álcool causa depressão do sistema nervoso central, aumentando a inibição ou antagonizando a neurotransmissão excitatória. Acredita-se que o principal alvo da ação do álcool sejam as proteínas constituintes dos canais iônicos, as proteínas cinases ou outras enzimas que participam das vias de sinalização intracelular.
- 5 O álcool provoca aumento da diurese porque aumenta a liberação de vasopressina.

QUESTÃO 26

Acerca do uso de antipsicóticos e antidepressivos, julgue os itens subseqüentes.

- 1 O mecanismo de ação dos neurolépticos — como as fenotiazinas (clorpromazina) e as butirofenonas (haloperidol) — no tratamento de quadros psicóticos está relacionado à inibição da enzima monoamino oxidase (MAO).
- 2 Os efeitos colaterais do uso de antipsicóticos incluem: sintomas extrapiramidais, discinesia tardia e hiperprolactinemia.
- 3 O desenvolvimento de antidepressivos decorreu do resultado de pesquisas em drogas sedativo-hipnóticas.
- 4 A imipramina representa o protótipo da primeira geração dos antidepressivos tricíclicos que atuam bloqueando a recaptação de noradrenalina ou serotonina da fenda sináptica para o neurônio.
- 5 A eficácia dos inibidores da monoamino oxidase (MAO) como antidepressivos está relacionada à sua ação de estimuladores do metabolismo da serotonina.

QUESTÃO 27

Marta, com dezoito anos de idade, foi encontrada em coma em sua residência após a ingestão de aproximadamente vinte comprimidos brancos. Tinha problemas emocionais que se acentuaram em função do rompimento com seu namorado. Os comprimidos utilizados pertenciam ao seu irmão, portador de epilepsia. Marta estava inconsciente, hipotérmica (diminuição da temperatura corporal), com respiração superficial, apresentando cianose de extremidades (sinal de hipoxemia — diminuição dos níveis de oxigênio no sangue), flacidez muscular e hipotensão (queda da pressão arterial). Não respondia a nenhum estímulo doloroso.

Com relação a essa situação hipotética, julgue os itens que se seguem.

- 1 Vários medicamentos podem levar a um quadro clínico de intoxicação semelhante ao apresentado por Marta, como, por exemplo, a intoxicação por fenobarbital e fenitoína. A fenitoína é um medicamento classificado como anticonvulsivante, muito utilizado em tentativas de auto-extermínio.
- 2 Se a intoxicação for secundária à utilização de barbitúricos, o risco de morte é grande e medidas terapêuticas devem ser implementadas rapidamente, como a alcalinização da urina com bicarbonato de sódio para aumentar sua excreção urinária. A lavagem gástrica nunca deve ser realizada pelo risco de o paciente desenvolver lesão esofágica grave.
- 3 Em doses elevadas de diazépínicos, podem ser observados os seguintes sintomas: hipotensão, depressão respiratória e hipotermia.
- 4 Na tentativa de reduzir a absorção de barbitúricos, pode-se administrar carvão ativado a pacientes que ingeriram grandes quantidades da droga.
- 5 O uso prolongado de barbitúricos, mesmo em doses terapêuticas, pode estar associado ao desenvolvimento de dependência. Por esse motivo, usuários crônicos de barbitúricos não devem interromper abruptamente a droga, mas sim gradualmente, durante dias ou semanas, para não desenvolverem sintomas semelhantes aos observados com a retirada do álcool.

QUESTÃO 28

Julgue os itens a seguir, relativos a uso e risco de drogas ilícitas.

- 1 A cocaína é um potente estimulante do sistema nervoso central (SNC) e cardíaco (hipertensão e taquicardia), apresentando efeitos clínicos semelhantes aos da anfetamina. No entanto, a estimulação do SNC e do sistema cardiovascular é seguida, freqüentemente, por depressão (coma, hipotensão e depressão respiratória). A toxicidade da cocaína pode ocorrer por via nasal, intravenosa ou oral.
- 2 O risco de absorção de cocaína em indivíduos que a transportam no interior do tubo digestivo em “pacotes” pode ser diminuído por administração de carvão ativado, seguida de lavagem intestinal com solução de polietilenoglicol.
- 3 Na maioria dos casos, a toxicidade do *Ecstasy* (MDMA — metilenodioximetanfetamina) resulta em sintomas discretos como, por exemplo, agitação, hipertensão, taquicardia e midríase (dilatação da pupila). Toxicidade severa — que leva ao aparecimento de hipertermia, arritmias cardíacas e convulsões — não ocorre após o uso de doses recreacionais.
- 4 Ao contrário da cocaína, ao se retirar a droga de um usuário crônico de maconha, não se observa o aparecimento da síndrome de abstinência.
- 5 THC (tetraidrocanabinol) é difícil de ser detectado em fluidos corporais como o plasma, porque seu nível é muito baixo e forma inúmeros metabólitos. Existem vários métodos para a sua determinação; o mais específico e utilizado é a espectrometria de massas.

QUESTÃO 29

Julgue os seguintes itens, a respeito de drogas controladas e ilícitas.

- 1 A maconha, *Cannabis sativa*, possui propriedades terapêuticas, podendo ser usada para tratar o glaucoma — porque reduz a pressão intra-ocular — e no tratamento quimioterápico, em que atua como antiemético. Por outro lado, o seu uso crônico no homem pode diminuir os níveis de testosterona e a contagem de espermatozoides.
- 2 Os compostos ditos alucinógenos pertencem a duas classes químicas: as fenetilaminas, representadas pela mescalina, e as indolaminas, representadas pelo ácido dietilamida lisérgico (LSD).
- 3 As anfetaminas são estimulantes do SNC porque reduzem a concentração de dopamina na fenda sináptica, ao bloquear a sua liberação pré-sináptica.
- 4 A cocaína é um éster do ácido benzóico e sua estrutura está relacionada à da atropina. Ela estimula o sistema nervoso central ao aumentar a liberação de catecolaminas e dopamina na fenda sináptica.
- 5 A dependência de uma droga é caracterizada por uma redução da resposta aos seus efeitos após o seu uso repetido, o que acarreta a administração de doses mais elevadas e, conseqüentemente, o desenvolvimento de tolerância.

QUESTÃO 30

Felipe, com 55 anos de idade, ingeriu grande quantidade de aguardente de cana (cachaça) na noite de sábado passado. Acordou no dia seguinte sentindo mal-estar geral e enxaqueca. O quadro piorou com o aparecimento de dor abdominal na região do estômago, náuseas e vômito, tontura, agitação psicomotora, confusão mental e diminuição significativa da acuidade visual. Dirigiu-se a um hospital, onde chegou com quadro de acidose metabólica grave e bradicardia (diminuição da freqüência cardíaca). O exame de fundo de olho mostrou discreto edema de papila e hiperemia do disco óptico. Uma vez diagnosticada a intoxicação por metanol, coletou-se sangue para análise e iniciou-se o tratamento com infusão de uma substância X para diminuir a acidose metabólica, seguida de hemodiálise.

Em relação ao quadro de intoxicação apresentado por Felipe, julgue os itens a seguir.

- 1 A acidose metabólica observada é devida à formação de ácido láctico.
- 2 Distúrbios da visão são característicos em intoxicações por metanol. As lesões podem levar à cegueira temporária que, em geral, desaparece totalmente com a recuperação do paciente.
- 3 O ácido fórmico, um subproduto do formaldeído, metabólito do metanol, é responsável pela toxicidade na retina.
- 4 A substância X utilizada para o tratamento de Felipe pode ter sido o etanol, uma vez que é metabolizado pela desidrogenase alcoólica e aldeídica, da mesma forma que o metanol. Como o etanol possui afinidade pelas enzimas 100 vezes maior que o metanol, a administração de etanol aos pacientes intoxicados por metanol diminui o metabolismo deste e a formação de ácido fórmico.
- 5 A fonte da intoxicação por metanol não é clara na situação descrita, mas é possível que a cachaça ingerida por Felipe estivesse com o prazo de validade vencido. Nesse caso, o etanol da bebida é convertido em metanol.

QUESTÃO 31

As emulsões fotográficas, usadas para recobrir filmes fotográficos, contêm brometo de prata e pequenas quantidades de iodeto de prata. Quando o filme é exposto à luz, íons brometo são oxidados fotoquimicamente, levando à liberação de elétrons que serão capturados pelos íons Ag^+ , ocasionando sua redução a Ag^0 . Durante o processo de revelação do filme, usa-se uma solução de tiosulfato de sódio. O íon tiosulfato é um poderoso agente complexante para íons prata, levando, assim, os íons que não foram reduzidos fotoquimicamente a se dissolverem na forma do íon complexo $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. A prata metálica, Ag^0 , não reage com o tiosulfato, ficando no filme, levando à formação do *negativo* da imagem. A partir dessas informações e considerando os dados $M(\text{AgBr}) = 187,8 \text{ g/mol}$, $M(\text{AgI}) = 234,8 \text{ g/mol}$, $M[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} = 332,1 \text{ g/mol}$ e $RT/F = 0,06 \text{ V}$, julgue os itens abaixo, sabendo que os produtos de solubilidade do AgBr e do AgI são, respectivamente, $5,3 \times 10^{-13}$ e $8,3 \times 10^{-17}$.

- 1 O iodeto de prata é mais solúvel em água que o brometo de prata.
- 2 Sabendo que o potencial padrão de redução do par Ag^+/Ag^0 é $0,799 \text{ V}$ e que o potencial padrão para a semi-reação $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}^0 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ é igual a $0,017 \text{ V}$, conclui-se que o logaritmo na base 10 da constante de formação do complexo $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ é inferior a 12.
- 3 A fotorredução é um dos problemas que podem levar a erros de análise quando se usa o método gravimétrico para a determinação de haletos pela precipitação com AgNO_3 .
- 4 Para se separarem íons brometo de íons iodeto presentes em uma amostra nas formas de AgBr e AgI , seria necessário tratar a amostra sólida com solução concentrada de hidróxido de amônio, pois, diferentemente do AgI , o AgBr torna-se solúvel na presença de altas concentrações de NH_3 .
- 5 Sabendo que a constante de formação do íon complexo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ é $1,5 \times 10^7$, o menor volume de solução de NH_3 $1,0 \text{ mol/L}$ para dissolver 50 mg de AgBr de uma amostra é $9,5 \text{ mL}$.

QUESTÃO 32

Os métodos titulométricos que podem ser usados na determinação de ácidos incluem a titulação volumétrica de neutralização — com o uso de indicadores universais — a titulação potenciométrica e a titulação condutimétrica. Um dos problemas afetos à adulteração de produtos alimentícios envolve a adulteração de vinagre pela adição de ácido clorídrico. Acerca desse assunto e sabendo que o valor de pK_a para o ácido acético é $4,74$, julgue os seguintes itens.

- 1 É impossível determinar separadamente os teores de ácido acético e ácido clorídrico presentes em uma amostra de vinagre adulterada por titulação volumétrica de neutralização, usando-se fenolftaleína como indicador e uma solução-padrão de hidróxido de sódio.
- 2 A curva de titulação condutométrica de uma amostra de vinagre adulterado, com solução-padrão de NaOH , irá mostrar dois segmentos de reta, cuja interseção corresponde ao volume de base necessário para neutralizar o HCl e o ácido acético.
- 3 Na titulação potenciométrica de ácido acético com solução-padrão de NaOH , usando-se um eletrodo de membrana de vidro, o pH medido para o ponto de equivalência corresponde a $4,74$.
- 4 Sabendo que a solução-padrão de NaOH foi padronizada com biftalato de potássio ($255,0 \text{ g/mol}$), e que para $0,6372 \text{ g}$ de biftalato foram gastos $25,32 \text{ mL}$ da base para que se observasse a mudança de cor da solução, apontada pelo indicador fenolftaleína, conclui-se que a concentração da base é $0,1 \text{ mol/L}$, considerando-se as precisões das medidas de massa e volume.
- 5 Quando se titula uma solução contendo ácido forte com solução de NaOH na presença de fenolftaleína, a mudança de cor que ocorre, quando o pH da solução já neutralizada é superior ao pH do ponto de equivalência, corresponde à passagem de incolor para róseo pálido.

RASCUNHO

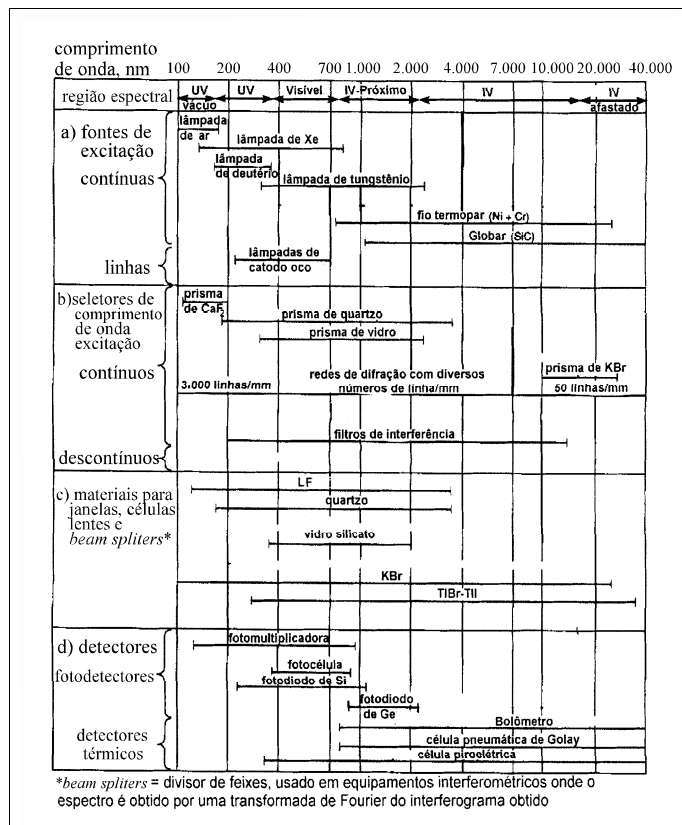
QUESTÃO 33

Alguns peritos foram chamados para investigar um caso de envenenamento por gás tóxico envolvendo vítimas de morte. Segundo informações preliminares, suspeitava-se que o envenenamento ocorrera por vazamento de gás de um cilindro velho que não continha qualquer rótulo de identificação. Devidamente protegido, um perito recolheu amostras do gás contido no cilindro. Além disso, ele coletou amostras de ar do local. Todas as amostras foram analisadas por espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), usando-se uma célula de 1 m de caminho óptico.

Acerca da situação hipotética descrita acima e do método analítico mencionado, julgue os itens a seguir.

- 1 O espectro referente às amostras de ar do local do vazamento apresentará, além das bandas do possível gás venenoso, bandas de absorção correspondentes ao vapor d'água, ao oxigênio (O_2) e ao nitrogênio (N_2).
- 2 Caso o espectro FT-IR da amostra coletada diretamente do cilindro apresente bandas correspondentes ao vapor d'água e uma banda bem intensa em 2.170 cm^{-1} , não se observando nenhuma outra banda, é correto concluir que o gás venenoso é o monóxido de carbono.
- 3 Nos espectros FT-IR de amostras de ar, a presença de CO_2 é caracterizada pela observação de duas bandas, uma próxima a $4,4\text{ : m}$ e outra próxima a $14,7\text{ : m}$.
- 4 Na situação em apreço, se o perito borbulhasse um certo volume de água bidestilada com uma amostra do gás coletado e realizasse, em seguida, a medida de pH da água com papel indicador universal, caso este apresentasse coloração azul, indicando que o meio ficou alcalino, isto condiziria com a identificação do gás como sendo HCN.
- 5 Considerando-se que a banda de absorção do possível gás venenoso apresenta absortividade molar de $1,0 \times 10^4\text{ mol}^{-1} \times L \times \text{cm}^{-1}$ e que a absorbância medida para esta banda nas amostras de ar analisadas foi de 1,2, conclui-se que a concentração do gás nas amostras de ar era de $1,2 \times 10^6\text{ mol/L}$.

QUESTÃO 34



D. A. Skoog e J. J. Leary. *Principles of instrumental analysis*. 4.ª ed. Saunders College Publishing, 1992 (com adaptações).

A partir do quadro acima, no qual são mostradas as regiões espectrais em que fontes de excitação, seletores de comprimento de onda (monocromadores), materiais ópticos e detectores podem ser utilizados, julgue os itens que se seguem.

- 1 A investigação da estrutura fina de rotação-vibração observada no espectro eletrônico do vapor de iodo (com máximo em cerca de 520 nm) pode ser realizada usando-se uma lâmpada de deutério como fonte de excitação, uma rede de difração com 1.500 linhas/mm como seletor de comprimento de onda e uma matriz de fotodiodos de silício como detector.
- 2 Para a análise de etanol em bebidas alcoólicas por espectroscopia no infravermelho próximo (IV-próximo) por transformada de Fourier, pode-se usar um *beam splitter* (divisor de feixes) de quartzo e um fotodiodo de germânio como detector.
- 3 Um sistema portátil para a determinação de ferro em água natural, baseando-se em medidas de absorção do complexo vermelho $Fe(SCN)^{2+}$, poderia ser constituído por: uma lâmpada de tungstênio, como fonte de excitação; um filtro de interferência, como seletor de comprimento de onda; e uma fotomultiplicadora, como detector.
- 4 Para a determinação rotineira de nitrobenzeno em amostras de ar, tendo por base a sua absorção em $11,8\text{ : m}$, poder-se-ia usar um interferômetro equipado com um *beam splitter* de KBr e um fotodiodo de silício, como detector.
- 5 Para se determinarem teores de arsênio por espectroscopia de emissão atômica, o instrumento adequado deve estar equipado com uma lâmpada de catodo oco, como fonte de excitação, uma rede de difração de 2.500 linhas/mm, como seletor de comprimento de onda, e uma fotomultiplicadora, como detector.

Níveis de confiança para alguns valores de z

nível de confiança (%)	z
90	1,64
95	1,96
99	2,58
99,7	3,00
99,9	3,29

Duas amostras de álcool combustível — I e II — foram analisadas segundo o método NBR 5992, para a determinação do teor de álcool e do grau de hidratação pela medida da massa específica a 20° C. Para um nível de confiança de 95%, a amostra I apresentou o resultado de $810,6 \pm 0,8 \text{ kg/m}^3$ e a amostra II apresentou o valor de $809,8 \pm 0,8 \text{ kg/m}^3$. As análises foram feitas em triplicata. De acordo com a norma pertinente, a especificação para álcool combustível — álcool etílico hidratado combustível (AEHC) — prevê a faixa de aceitação entre 807,6 e 811,0 kg/m^3 . Com base na tabela acima e nos dados fornecidos, e considerando que $\sqrt{3} = 1,73$, julgue os itens que se seguem.

- 1 A amostra I encontra-se fora dos limites de aceitação especificados pela norma.
- 2 A amostra II está fora dos limites da faixa de aceitação.
- 3 O nível de confiança de 95% significa que a probabilidade de a massa específica obtida para a amostra I estar entre os valores de 809,8 e 811,4 kg/m^3 é 95%.
- 4 Sabendo-se que o valor obtido para a amostra II é uma média calculada a partir das medidas feitas em triplicata de uma única amostra, se o nível de confiança desejado fosse de 99%, o valor obtido para a amostra II seria expresso por $809,8 \pm 1,1 \text{ Kg/m}^3$.
- 5 Para 95% de nível de confiança, a faixa de tolerância para as amostras I e II corresponde a uma precisão na medida da ordem de 0,1%, a metade da precisão inserida na especificação da norma pertinente.

QUESTÃO 36

A determinação de saliva em pele humana é um dado importante para a análise forense. Se for possível identificar a presença de saliva em alguma região da pele de um indivíduo, isso pode levar a uma análise de DNA e à identificação da pessoa que deixou os traços de saliva. A espectroscopia de fluorescência pode ser usada com vantagens na detecção de saliva seca em pele, pois é um método rápido e não-destrutivo. Basicamente, o método constitui-se na remoção da saliva seca do local com uma escova apropriada e a dissolução da mesma em solução de KCR. Em seguida, registra-se um espectro de emissão com excitação em 282 nm de uma amostra-controle (pele molhada apenas com água, depois seca e raspada) e outro da amostra suspeita de conter saliva. Um pico de emissão entre 345 nm e 355 nm, com intensidade significativamente superior ao controle (cerca de 98% acima), é uma forte indicação da presença de saliva. O perfil de fluorescência da saliva é muito semelhante ao obtido para soluções aquosas puras de amilase e triptofano.

Com relação à técnica descrita no texto, julgue os itens subsequentes.

- 1 O método utilizado na detecção, descrito acima, é um processo que envolve dois fótons, sendo o comprimento de onda do fóton absorvido menor que o do fóton emitido.
- 2 A emissão fluorescente envolve a transição entre um estado eletrônico excitado singlete e o estado fundamental singlete; já na emissão fosforescente, a transição envolve um estado eletrônico excitado tripleto e um estado fundamental singlete.
- 3 No caso de uma substância que possa ser determinada quantitativamente por espectroscopia de absorção no UV-visível e por fluorescência, o primeiro método será, em geral, mais sensível, podendo chegar a valores menores de limite de quantificação que os obtidos por fluorescência.
- 4 A amilase e o triptofano são, respectivamente, uma enzima e um aminoácido.
- 5 O cruzamento intersistemas corresponde à passagem de um estado excitado singlete para outro estado excitado singlete de menor energia, sem que haja emissão de radiação eletromagnética.

QUESTÃO 37

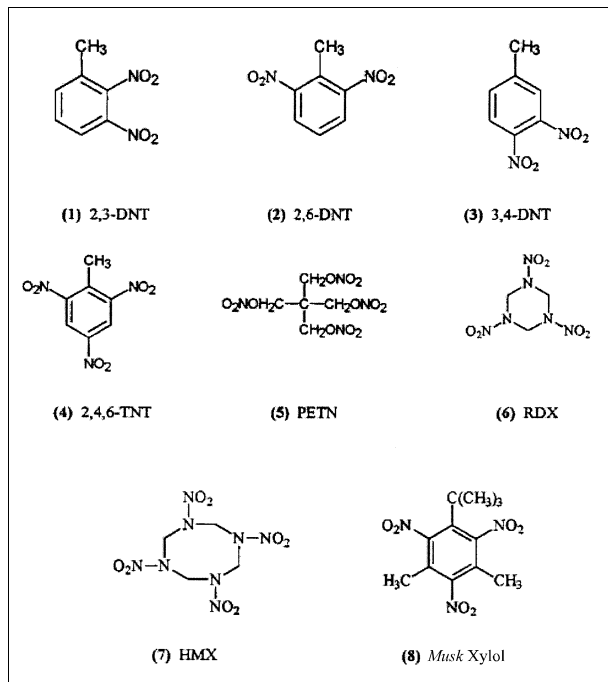
As técnicas tradicionalmente empregadas na análise de resíduos de disparo de armas de fogo incluem as espectroscopias de absorção atômica (EAA) e de emissão atômica (EEA), a microscopia eletrônica de varredura associada à análise dispersiva de energia de raios X (MEV/EDX) e a voltametria de redissolução anódica (VRA). Dessas, as mais comumente usadas em laboratórios de análise forense são a EAA e a MEV/EDX. A voltametria de redissolução anódica apresenta, em relação às demais técnicas, a vantagem de ser um método não-destrutivo, podendo ser usado em análises preliminares de indicação para complementação posterior da análise pela espectroscopia de absorção atômica. Para a determinação de Pb, Sb e Ba por VRA, tem-se usado o método da adição de padrão.

Acerca das técnicas descritas no texto acima, julgue os itens seguintes.

- 1 A MEV é uma técnica espectroscópica que permite a obtenção de imagens do material particulado presente no resíduo de disparo de armas de fogo.
- 2 A VRA é uma técnica eletroquímica que se baseia na aplicação de um potencial suficientemente negativo, por um determinado período de tempo, para que os íons metálicos das espécies a serem analisadas se depositem sobre um eletrodo, como, por exemplo, o carbono vítreo, por um determinado tempo; em seguida, aplica-se uma rampa linear de potenciais, a partir do potencial de eletrodeposição até um potencial suficientemente positivo, para que todas as espécies de interesse sejam oxidadas e voltem para a solução.
- 3 O método da adição de padrão deve ser empregado quando a matriz que contém as espécies a serem analisadas é de relativa complexidade; consiste na adição de volumes diferentes e conhecidos de uma solução-padrão à amostra, cuja concentração é desconhecida.
- 4 A EAA, por utilizar a chama como fonte de excitação, é considerada uma técnica destrutiva.
- 5 Na EEA (fotometria de chama), a chama tem as funções de atomizar a amostra e servir de fonte de excitação.

QUESTÃO 38

A cromatografia em fase gasosa com detecção por análise de energia térmica (GC-TEA) ou com detector de captura eletrônica (GC-ECD) e a cromatografia com fluidos supercríticos têm sido largamente empregadas na análise de explosivos. A figura abaixo mostra as fórmulas estruturais de alguns dos explosivos mais comuns.



A tabela seguinte apresenta valores de tempo de retenção (T_r) observados para alguns dos explosivos da figura acima.

explosivo	T_r (min)
2,4,6-TNT	171
PETN	269
RDX	546
HMX	962

Os resultados da tabela foram obtidos por cromatografia com fluidos supercríticos. A separação foi realizada em uma coluna empacotada de cianopropila, a 60°C, usando-se um modificador de metanol em CO_2 supercrítico. A fase móvel foi introduzida a um fluxo de 2,0 mL/min, inicialmente com 2% de metanol em CO_2 supercrítico, aumentando-se para 5% de metanol após 3 min e mantendo-se por 2 min; a seguir, aumentando-se para 20% e mantendo-se assim até o final, por 10 min, para um tempo total de análise de 15 min. Com base nessas informações e sabendo que $M(\text{H}) = 1,0$ g/mol, $M(\text{C}) = 12,0$ g/mol, $M(\text{N}) = 14,0$ g/mol e $M(\text{O}) = 16,0$ g/mol, julgue os itens abaixo.

- Fluidos supercríticos têm densidade, viscosidade e outras propriedades com valores intermediários àqueles da substância em seus estados gasoso e líquido.
- Considerando-se os tempos de retenção dos explosivos RDX e 2,4,6-TNT e que as interações desses dois explosivos com a fase estacionária sejam semelhantes, então a diferença observada entre os tempos de retenção pode ser explicada pela maior solubilidade do 2,4,6-TNT na fase móvel.
- As diferenças observadas nos tempos de retenção para os explosivos listados na tabela estão diretamente associadas às diferenças de suas massas moleculares.
- Os explosivos 1, 2, 3, 4, 6 e 8 são exemplos de compostos aromáticos.
- O explosivo 4 pode ser obtido por nitração do tolueno; o intermediário da reação, o cátion NO_2^+ , é formado a partir da mistura $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, ambas concentradas.

QUESTÃO 39

A exposição a pesticidas tem levado a um incremento no número de casos de intoxicação que, muitas vezes, não são bem diagnosticados ou mesmo bem documentados. Além disso, a dose letal aguda em humanos para muitos pesticidas ainda é desconhecida. Em muitos casos de suicídio, vários pesticidas e xenobióticos estão associados, o que torna o diagnóstico um grande desafio. A grande maioria dos pesticidas é derivada de compostos do tipo organofosfatos ou organoclorados. Na maioria dos métodos para a determinação desses compostos e de seus metabólitos em amostras de soro e urina de humanos, emprega-se HPLC-UV, cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS), entre outros. A tabela seguinte apresenta dados relativos a alguns pesticidas, obtidos por espectrometria de massas.

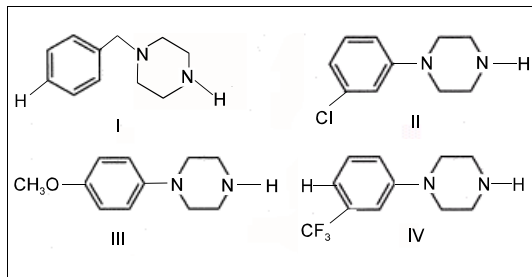
pesticida	íon selecionado para quantificação (m/z)	LOD (: g/L)	LOQ (: g/L)	linearidade (: g/L)
azínphos-etil	132	5	10	10-1.000
bromophos-metil	331	5	10	10-1.000
cloropirifos-etil	197	5	10	10-1.000
dimetoato	125	5	10	10-1.000
etion	231	5	10	10-1.000
fention	278	5	10	10-1.000

A partir dos dados acima, julgue os itens que se seguem.

- Para se realizar a análise de uma mistura de pesticidas presentes em amostras de soro humano por CG-MS, pode-se injetar diretamente a amostra no cromatógrafo, sem necessidade de uma separação prévia.
- A coluna referente ao termo LOD apresenta os valores de limite de detecção, que pode ser definido como o menor valor de concentração detectável.
- A coluna referente ao termo LOQ apresenta os valores de limite de quantificação, que pode ser definido como a menor concentração para a qual uma medida quantitativa pode ser feita e define o limite inferior da faixa de linearidade.
- O termo HPLC-UV diz respeito à técnica de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por espectroscopia de absorção no ultravioleta.
- Na espectrometria de massas, as espécies são separadas pela diferença de massa que apresentam.

RASCUNHO

QUESTÃO 40

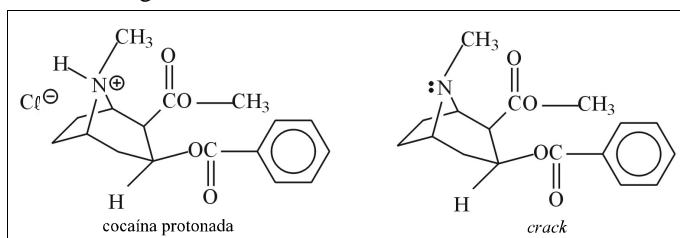


A figura acima mostra as estruturas de compostos que possuem uma unidade de piperazina em sua estrutura. Esse tipo de molécula pode se ligar a receptores de serotonina. Embora os compostos derivados de piperazina não possam ser todos considerados como compostos seletivos para receptores de serotonina, eles podem ser convertidos em compostos sítiosseletivos mais específicos, pela preparação de derivados com substituintes cuidadosamente selecionados. Em função de sua fácil disponibilidade e de seu caráter legal, esse grupo de compostos psicoativos tem uso potencial na síntese de drogas de uso abusivo. Acerca das estruturas dos compostos da figura, julgue os itens a seguir.

- 1 A piperazina não é um composto aromático.
- 2 A piperazina ligada ao anel aromático em I é um grupo doador de elétrons.
- 3 Para se obter o composto III, a partir do composto I, seria necessário proceder a uma acilação de Friedel-Crafts, usando-se AlCl_3 e CH_3COCl .
- 4 Considerando os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN! ^1H) dos compostos I e IV, o átomo de hidrogênio destacado no anel aromático do composto I apresentará deslocamento químico — expresso em ppm — maior que o átomo de hidrogênio destacado no anel aromático do composto IV.
- 5 O composto IV é mais ácido que o III.

QUESTÃO 41

A figura abaixo ilustra as estruturas da cocaína protonada — a forma em que a cocaína é extraída das folhas de coca (*Erythroxylon coca*) — e sua base livre, também conhecida como *crack*, ambas consideradas drogas ilícitas.

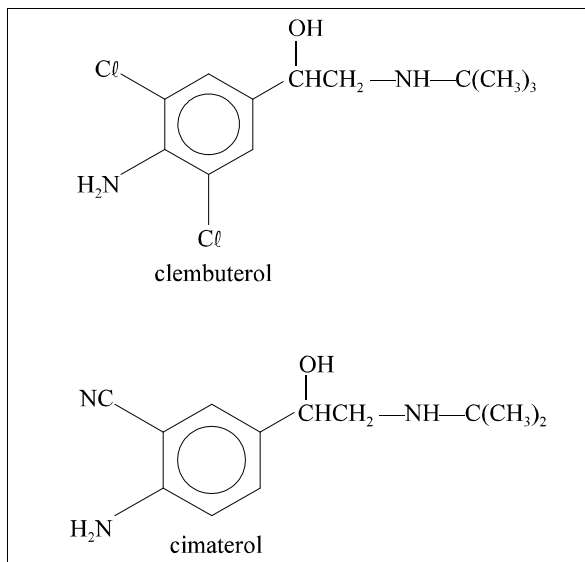


Um material suspeito de ser cocaína foi apreendido por peritos criminais. Para checar a pureza da amostra, foi realizada análise por cromatografia em camada delgada em uma placa de 10 cm de comprimento, recoberta de sílica; o solvente de desenvolvimento utilizado foi *n*-hexano 100%. O cromatograma obtido, sem corrida paralela com padrões e após métodos adequados de revelação, apresentou duas manchas com valores de R_f iguais a 0 e 0,5, respectivamente.

Acerca dessa situação hipotética e considerando a figura acima, julgue os itens abaixo.

- 1 A amostra é composta por dois ou mais componentes.
- 2 Nas condições experimentais utilizadas, quanto maior o valor do R_f de uma substância, maior a sua polaridade.
- 3 Para deslocar a mancha com valor de $R_f = 0$, deve-se utilizar um solvente de desenvolvimento menos polar que o *n*-hexano.
- 4 A partir das características estruturais da cocaína protonada e do *crack*, espera-se que o *crack* seja mais lipofílico e que possua uma pressão de vapor, à temperatura ambiente, menor que a da cocaína protonada.
- 5 O processo de obtenção do *crack* a partir da cocaína protonada consiste em solubilização inicial em água, basificação com solução aquosa de hidróxido de sódio e extração com solvente orgânico, seguida das etapas convencionais de isolamento.

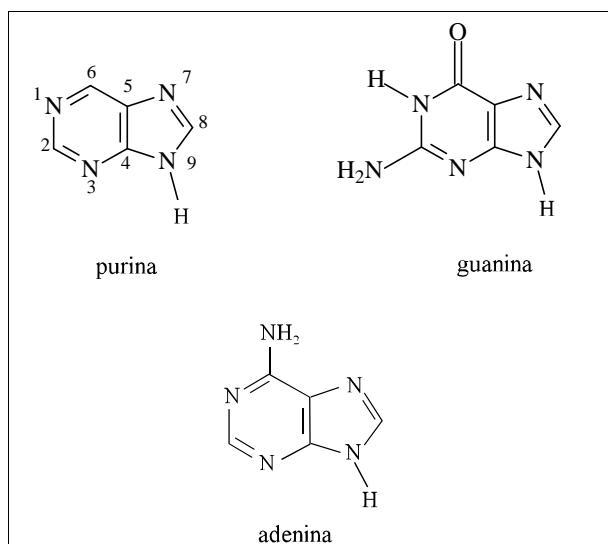
QUESTÃO 42



A figura acima mostra as estruturas de agonistas β -adrenérgicos com efeito anabolizante e que agem diminuindo o acúmulo de gordura e aumentando a deposição de proteínas. Esse tipo de utilização não é permitido legalmente em humanos. Sabendo que grande parte da dose ingerida por humanos é eliminada inalterada na urina, aumentando à medida que o seu pH se torna mais ácido, muitos casos de *doping* em atletas são detectados por análise dessas substâncias na urina. Com relação aos espectros de massas e de RMN! ^1H desses anabolizantes, julgue os itens a seguir.

- 1 Um pico característico dos dois compostos no espectro de massas é gerado pela quebra da ligação C-C, que resulta no íon benzílico do tipo Ar-CH(OH)^+ , estabilizado por efeito de ressonância.
- 2 No espectro de RMN! ^1H do clenbuterol, o átomo de hidrogênio ligado ao átomo de nitrogênio do grupo amino alifático absorve em campo mais baixo que os átomos de hidrogênio ligados ao átomo de nitrogênio do grupo amino aromático.
- 3 Os dois grupos metila do cimaterol aparecem no espectro de RMN! ^1H como um único dubleto; os três grupos metila do clenbuterol absorvem em uma mesma frequência, fornecendo um único singlete.
- 4 Se ao tubo de RMN contendo cimaterol for adicionado ácido trifluoroacético, a multiplicidade dos átomos de hidrogênio ligados ao grupo metileno ($! \text{CH}_2$) será alterada devido à protonação do átomo de nitrogênio alifático, o que permitirá classificar esse grupo amino como secundário.
- 5 O cimaterol é uma molécula quiral, podendo existir como um par de enantiômeros. Tais isômeros fornecem um mesmo espectro de massas; todavia, podem ser facilmente distinguidos por RMN, sem necessidade do uso de solventes deuterados quirais.

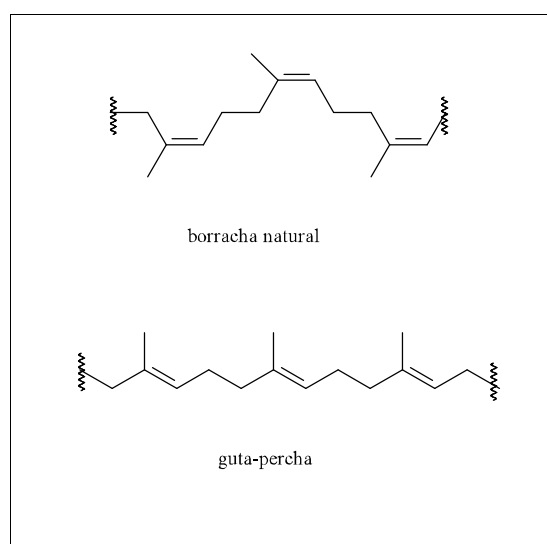
QUESTÃO 43



A figura acima ilustra as estruturas da purina, um composto heterocíclico, e de dois dos seus derivados, a guanina e a adenina. Esses compostos são bases nucleicas presentes na estrutura dos ácidos ribonucleicos (RNA) e desoxirribonucleicos (DNA). Muitas substâncias com propriedades carcinogênicas são capazes de reagir com essas bases, alterando a estrutura dos ácidos nucleicos e causando mutações que podem desencadear o desenvolvimento de tumores. Relativamente às estruturas da purina, da guanina e da adenina, julgue os itens abaixo.

- 1 Entre as moléculas acima, apenas a purina e a adenina são consideradas moléculas aromáticas, com uma nuvem $\pi(B)$ cíclica composta por 8 elétrons B.
- 2 Segundo a Teoria da Ligação de Valência, os orbitais da ligação $\sigma(F)$ C-N na purina são formados pela sobreposição de orbitais atômicos híbridos do tipo sp^2-sp^2 , e os orbitais da ligação $\pi(B)$ C-N são formados pela sobreposição de orbitais atômicos do tipo p-p.
- 3 Sabendo que experimentalmente observa-se que os átomos de hidrogênio do grupo $!NH_2$ ligado ao carbono 6 da adenina não se encontram no mesmo plano do anel purínico, pode-se concluir que os orbitais atômicos híbridos sp^2 não são adequados para descrever os elétrons desse nitrogênio.
- 4 Sabendo que os comprimentos médios das ligações C=C, C=N e C=O no anel pirimídico da guanina são 132 pm, 128 pm e 121 pm, respectivamente, pode-se concluir que quanto maior a diferença de eletronegatividade entre os átomos envolvidos em uma ligação, menor o seu comprimento.
- 5 A protonação do grupo amino ligado ao carbono-6 da adenina torna o sistema mais suscetível ao ataque de um eletrófilo em uma reação de substituição eletrofílica.

QUESTÃO 44



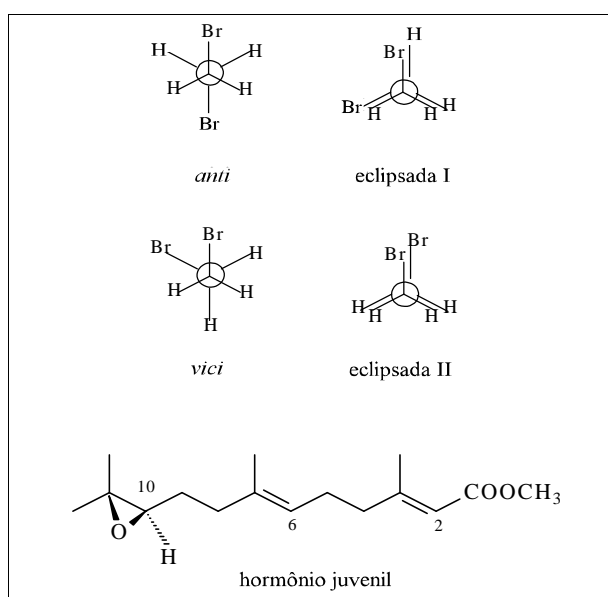
As embalagens de material plástico para acondicionar amostras químicas ou biológicas coletadas por peritos criminais devem possuir características que possibilitem a manutenção da qualidade da amostra até a conclusão da análise pericial. Alguns tipos de embalagens plásticas, no entanto, podem representar uma fonte de contaminação para a amostra, caso substâncias de sua composição migrem para a amostra ou possuam uma porosidade que permita trocas de substâncias com o ambiente externo. O cloreto de vinila ($CH_2=CHCl$), por exemplo, matéria-prima na preparação do policloreto de vinila (PVC), possui propriedades carcinogênicas em humanos; estudos indicam que uma certa percentagem desse composto fica retida no plástico, podendo migrar para a amostra. Outro caso é uma possível contaminação de amostras embaladas com poliácridonitrila por resíduos de acrilonitrila ($CH_2=CHCN$), que pode induzir efeitos teratogênicos e embriotóxicos em animais de laboratório, além de poder ser parcialmente biotransformada em cianeto. Além da contaminação pela matéria-prima da síntese dos polímeros, muitos aditivos intencionais de materiais plásticos e seus produtos de degradação podem migrar para a amostra.

Considerando as substâncias citadas no texto e as estruturas dos polímeros naturais mostrados na figura acima, julgue os itens a seguir.

- 1 Nas moléculas de PVC ($-CH_2-CHCl-$)_n, podem ser encontrados dois tipos de interações intermoleculares: forças de dispersão de London e dipolo-dipolo.
- 2 Na poliácridonitrila, ($-CH_2-CHCN-$)_n, a ligação C/N, analogamente à ligação C/C, é formada por duas ligações do tipo $\sigma(F)$ e uma ligação do tipo $\pi(B)$.
- 3 Na borracha natural, as ligações duplas apresentam configuração *trans* ou *E*; já na gutta-percha, outro polímero natural, todas as ligações duplas apresentam configuração *cis* ou *Z*.
- 4 A geometria mais linear observada na gutta-percha leva a interações intermoleculares mais fortes quando comparada às da borracha natural. Por esse motivo, a gutta-percha é um material cristalino e não-elástico; já a borracha apresenta alta elasticidade.
- 5 Na ausência de aditivos antioxidantes, tanto a borracha natural como a gutta-percha podem reagir com o oxigênio do ar ou com espécies contendo radicais, que retiram os átomos de hidrogênio das posições alílicas, formando-se radicais alílicos intermediários, que são estabilizados por ressonância.

QUESTÃO 45

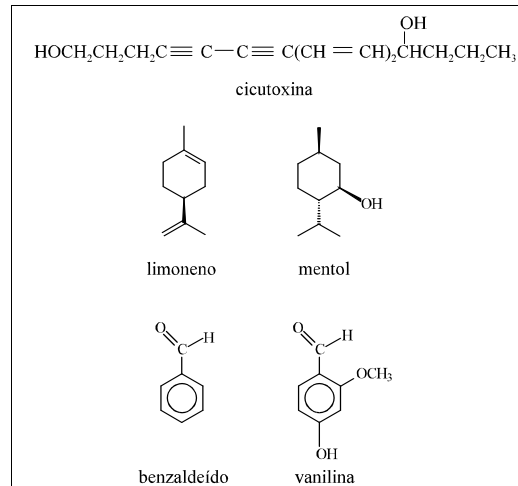
O 1,2-dibromoetano, um líquido com odor levemente adocicado, já foi muito empregado como fumigante em produtos agrícolas e como aditivo de gasolina. Seu uso foi drasticamente reduzido por ser uma substância com potencial carcinogênico e possuir elevada toxicidade aguda por via oral, dérmica e inalatória, podendo acarretar em morte. Muitas substâncias utilizadas no controle de insetos em residências e na agricultura possuem alta toxicidade. Existem vários relatos de intoxicações de pessoas expostas a esses tipos de produtos. Muitos estudos visam à busca de novas substâncias com características toxicológicas e ecotoxicológicas mais amenas. O controle biológico de pragas, por utilização de feromônios e hormônios juvenis, tem sido visto como uma alternativa mais segura ao ser humano e menos danosa ao meio ambiente. A figura abaixo ilustra as formas *anti*, *vici* e eclipsadas para o 1,2-dibromoetano, e a estrutura do hormônio juvenil que atua no ciclo de desenvolvimento de muitas espécies de insetos, mantendo-os em seus estados larvais. Larvas tratadas com soluções diluídas desse hormônio morrem antes de se tornarem insetos adultos, controlando, portanto, o crescimento da população.



Com relação às conformações do 1,2-dibromoetano e à estrutura do hormônio juvenil mostradas na figura, julgue os itens que se seguem.

- 1 A ordem crescente de estabilidade relativa das conformações apresentadas na figura é: *anti* < *vici* < eclipsada I < eclipsada II.
- 2 A conformação *anti* possui momento de dipolo maior que a conformação eclipsada II.
- 3 Sabendo que o momento de dipolo observado experimentalmente para o 1,2-dibromoetano é igual a 1,0 D, conclui-se que a conformação preferencial da molécula em questão é a *vici*, pois as interações atrativas entre as nuvens eletrônicas dos átomos de bromo reduzem a energia total da molécula.
- 4 As configurações das ligações duplas nas posições 2 e 6, e a do centro estereogênico no carbono 10 do hormônio juvenil estão de acordo com as descritas pelo seu nome IUPAC: (2E, 6E, 10S)-10,11-epóxi-3,7,11-trimetil-2,6-tridecadienoato de metila.
- 5 Cada enânciômero do hormônio juvenil isoladamente apresenta atividade óptica, pois é capaz de desviar a direção da luz plano-polarizada. Quando a estereoquímica do centro estereogênico é R, a substância é denominada *dextrógira*, pois desvia a direção da luz polarizada para a direita; quando a estereoquímica é S, é denominada *levógira*, pois o desvio da luz polarizada ocorre para a esquerda.

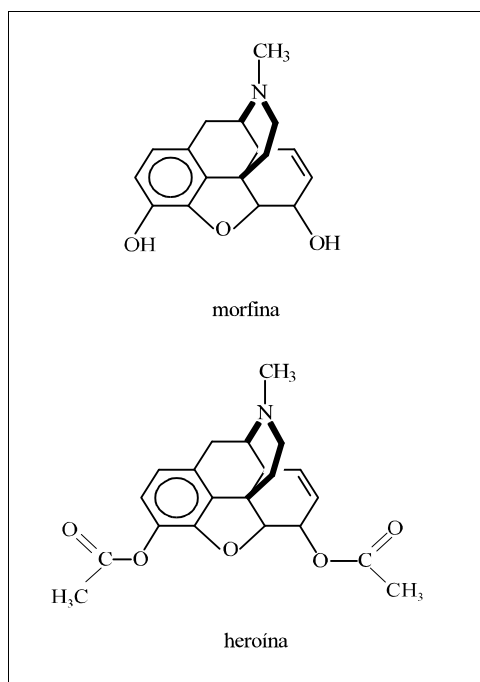
QUESTÃO 46



As plantas produzem substâncias com as mais diversas estruturas e atividades biológicas. Muitas delas são tóxicas para espécies do reino animal, como é o caso da cicutoxina, uma substância encontrada em certos tipos de capins, capaz de provocar convulsões e morte em bovinos. Outras, como o limoneno, encontrado em cascas de limão e laranja, podem ser empregadas em medicamentos caseiros contra tosse. Existem exemplos de substâncias com aroma agradável, como o benzaldeído, encontrado em sementes de amêndoas amargas, a vanilina, extraída do fruto da *Vanilla planifolia*, e o mentol, principal constituinte do óleo de menta, todas utilizadas na culinária e em cosméticos. Com base na figura acima, que ilustra as estruturas dessas substâncias, julgue os itens a seguir.

- 1 Na presença de solução aquosa diluída de um ácido mineral, a hidratação de uma das ligações triplas da cicutoxina ocorre mais facilmente que a hidratação de uma das ligações duplas, pois as ligações triplas são mais reativas frente a eletrófilos que as ligações duplas.
- 2 De acordo com a Regra de Markovnikov, o principal produto da monohidratação da dupla exocíclica do limoneno é um álcool terciário.
- 3 A desidratação do mentol pode formar dois alquenos isoméricos; entretanto, somente um é obtido como produto principal, pois, segundo a Regra de Zaitsev, a dupla menos substituída é a mais favorecida.
- 4 Na substituição eletrofílica aromática do benzaldeído, a entrada do eletrófilo ocorre preferencialmente nas posições *orto* e *para* com relação ao grupo carbonila.
- 5 A velocidade da reação de cloração da vanilina é maior que a do benzaldeído, pois os grupos hidroxila e metoxila estabilizam muito o carbocátion intermediário doando elétrons por efeito de ressonância, o que diminui a energia de ativação da etapa determinante da velocidade.

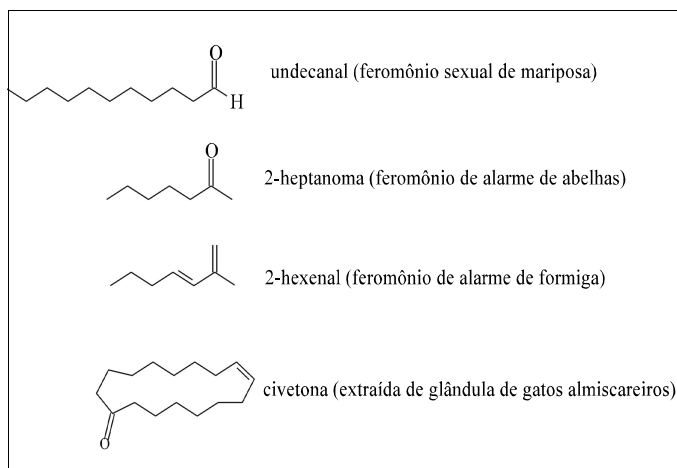
QUESTÃO 47



A figura acima mostra as estruturas da morfina e da heroína. A morfina é um potente narcótico, presente na seiva seca da papoula (ópio). A heroína, um derivado da morfina (diacetilmorfina), é uma das drogas ilícitas mais viciadoras. Julgue os itens abaixo, tendo em vista as estruturas dessas substâncias.

- 1 A heroína pode ser obtida pela reação da morfina com o anidrido acético ($\text{CH}_3\text{CO}-\text{O}-\text{COCH}_3$). Nessa reação, a hidroxila fenólica é muito mais nucleofílica que a hidroxila do álcool.
- 2 Todos os átomos de oxigênio da morfina podem atuar como bases de Brønsted-Lowry frente a espécies como o íon H^+ .
- 3 O pentaclorofenol, um preservativo de madeira, é um ácido mais forte que o fenol, pois sua base conjugada é extremamente estabilizada pelo efeito indutivo retirador de elétrons dos átomos de cloro.
- 4 Clorofluorcarbonetos (CFCs), muito usados até pouco tempo como propelentes de aerossóis, são compostos derivados do metano ou do etano, em que todos os átomos de hidrogênio foram substituídos por átomos de cloro ou flúor. Apesar da baixa toxicidade em humanos, os CFCs acumulam-se na estratosfera e destroem a camada de ozônio. Enquanto o CH_2Cl_2 (diclorometano) é um líquido a temperatura ambiente, o CCl_2F_2 (dicloro-difluorometano) é um gás nas mesmas condições, pois possui um momento de dipolo total menor que o diclorometano, reduzindo as forças de interação intermoleculares.
- 5 Sabendo que a água é um dos nucleófilos mais abundantes no meio ambiente, reações de substituição nucleofílica em haletos de alquila primários, do tipo $\text{R}-\text{CR}$, ocorrem muito lentamente, pois, além de a água ser um nucleófilo relativamente fraco para reagir por um mecanismo do tipo $\text{S}_{\text{N}}1$, haletos primários raramente reagem por um mecanismo do tipo $\text{S}_{\text{N}}2$, pois carbocátions primários são relativamente pouco estáveis.

QUESTÃO 48

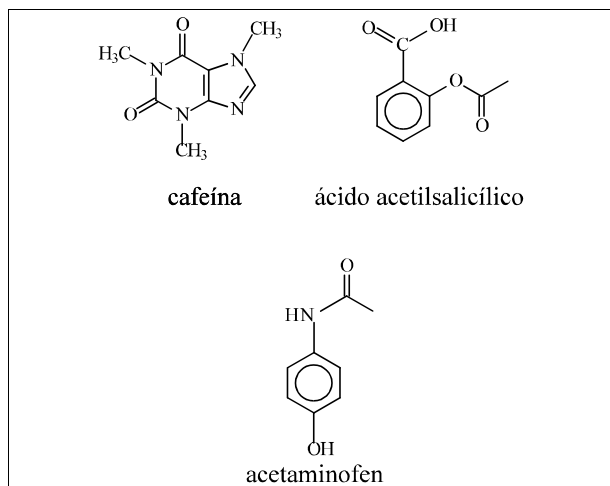


A atividade biológica produzida por uma substância não depende da complexidade estrutural de suas moléculas. A natureza é rica em exemplos de moléculas estruturalmente bem simples e com propriedades biológicas muito variadas. Por exemplo, muitos insetos produzem substâncias denominadas feromônios, para fins de comunicação entre os membros da mesma espécie em situações de reconhecimento, defesa, marcação de trilhas, atividades reprodutivas. A pesquisa sobre a existência de feromônios em mamíferos tem atraído a atenção de muitos estudiosos no assunto. A figura acima ilustra alguns feromônios. Acerca dessas substâncias, julgue os itens seguintes.

- 1 Em reações de adição nucleofílica, sob mesmas condições reacionais, a carbonila da 2-heptanona é mais reativa que a carbonila do undecanal.
- 2 Na reação da civetona com um agente redutor como o LiAlH_4 , a carbonila é reduzida a uma função álcool e a dupla ligação $\text{C}=\text{C}$ não é afetada, porque hidretos são espécies eletrofílicas e não nucleofílicas.
- 3 Sob as mesmas condições de preparação de bases de Schiff, uma amina reage mais rapidamente com o undecanal que com o 2-hexenal, pois a conjugação diminui a reatividade da carbonila.
- 4 A acidez da 2-heptanona deve-se ao átomo de hidrogênio ligado ao carbono sp^3 na posição alfa("), pois a base conjugada formada é estabilizada por efeito de ressonância, devido à proximidade do sistema $\pi(\text{B})$ da carbonila.
- 5 A acidez do undecanal deve-se, principalmente, à presença do

átomo de hidrogênio ligado diretamente à carbonila.

QUESTÃO 49



Muitos medicamentos utilizados para combater os sintomas de gripes e resfriados comuns contêm em suas formulações o analgésico e antipirético acetaminofen ou o ácido acetilsalicílico, além da cafeína, um estimulante do sistema nervoso central. Acerca das estruturas desses compostos, mostrados na figura acima, julgue os itens subsequentes.

- 1 Entre os átomos de nitrogênio encontrados na cafeína, o mais básico, segundo Lewis, é o átomo de nitrogênio que não se encontra ligado a carbono primário.
- 2 O acetaminofen é preparado pela reação entre o *para*-aminofenol e o anidrido acético ($\text{CH}_3\text{CO}-\text{O}-\text{COCH}_3$). Nessa reação, somente o grupo amino reage, pois esse grupo é mais nucleofílico que o grupo hidroxila.
- 3 Frente a um mesmo nucleófilo, a reatividade de carbonilas de ésteres é, em geral, menor que a de amidas.
- 4 Comprimidos contendo ácido acetilsalicílico, quando guardados por períodos além do prazo de validade, apresentam um leve odor de vinagre devido à hidrólise do éster, reação reversível que ocorre na presença de água e traços de H^+ , gerando ácido acético.
- 5 Um possível método para separação de uma mistura contendo acetaminofen e ácido acetilsalicílico consiste em tratamento inicial da mistura com solução aquosa de bicarbonato de sódio, o que produz acetilsalicilato de sódio, substância muito solúvel em água, seguido de extração do acetaminofen — que não reage com o bicarbonato — da fase aquosa, com solvente orgânico

adequado.

QUESTÃO 50

Com relação a substâncias com propriedades explosivas e às reações envolvidas no processo de explosão, julgue os itens abaixo.

- 1 A combustão é uma reação de oxidação-redução, altamente exotérmica, em que o agente redutor é chamado de combustível ou carburante, e o agente oxidante é chamado de comburente.
- 2 A reação de combustão interna da nitroglicerina (trinitrato de glicerila) — substância altamente explosiva, facilmente detonável por um simples choque mecânico — pode ser representada pela seguinte equação química $4\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9(\text{R}) \rightarrow 12\text{CO}_2(\text{g}) + 10\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 6\text{N}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$.
- 3 Na reação de combustão interna do nitrato de amônio, o íon nitrato atua como combustível e o íon amônio atua como comburente.
- 4 Sabendo que os valores das taxas de combustão para o *n*-octano, etanol e metano são, respectivamente, ! 48 kJ/g, ! 34 kJ/g e ! 57 kJ/g, é correto afirmar que o metano é o melhor combustível entre eles.
- 5 Sabendo que a inflamabilidade de um solvente orgânico pode ser avaliada pelo valor do seu ponto de ignição (*flash point*), definido como a temperatura mais baixa na qual o líquido gera vapores que podem sofrer ignição na presença de oxigênio do ar, quando uma chama é passada próximo à superfície do líquido, conclui-se que, se a uma certa temperatura dois líquidos possuírem a mesma pressão de vapor, eles terão, necessariamente, o mesmo ponto de ignição.

RASCUNHO